

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 126 341**  
**A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 84104853.1

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 07 C 69/54, C 07 C 67/08,**  
**C 07 C 67/26, C 09 D 3/80**

(22) Anmeldetag: 30.04.84

(30) Priorität: 06.05.83 DE 3316593

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,  
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.11.84  
Patentblatt 84/48(72) Erfinder: Schornick, Gunnar, Dr.,  
Konrad-Adenauer-Strasse 8, D-6719 Neuleiningen (DE)  
Erfinder: Bueth, Ingolf, Dr., Am Wasserturm 1,  
D-6737 Boehl-Ingelheim (DE)  
Erfinder: Jacobi, Manfred, Dr., Heidelberger Ring 32 b,  
D-6710 Frankenthal (DE)  
Erfinder: Lenz, Werner, Dr.,  
Heinrich-Baermann-Strasse 14, D-6702 Bad Duerkheim  
(DE)  
Erfinder: Lehnerer, Wolfgang, Dr., Brunckstrasse 23,  
D-6710 Frankenthal (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(54) Verfahren zur Herstellung von (Meth)-acrylsäureestern und deren Verwendung.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure, wobei man Polyester bzw. Polyether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und durchschnittliche Molekulargewichte zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit 100 bis 150 Mol.%, bezogen auf die OH-Gruppen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure oder Methacrylsäure säurekatalysiert verestert, das dabei entstehende Wasser azeotrop entfernt und nach Neutralisation des Veresterungskatalysators die restliche Acryl- oder Methacrylsäure mit einer mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbindung umsetzt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte eignen sich insbesondere für strahlungshärtbare Überzugsmassen.

**EP 0 126 341 A2**

Verfahren zur Herstellung von (Meth)-acrylsäureestern und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen Poly-  
05 estern oder Polyethern und deren Verwendung zur Herstellung strahlungshärtbarer Überzugsmassen, z.B. in Lack-Formulierungen, welche durch UV- bzw. Elektronenstrahlen schnell gehärtet werden können.

Mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel auf Basis von linearen  
10 oder verzweigten Polyestern sind bekannt, z.B. aus FR-A 2 029 567, DE-OS 28 38 691, DE-OS 31 06 570, EP-A 2866 und EP-A 54105. In allen diesen Fällen werden die für die Polymerisation erforderlichen Doppelbindungen durch Umsetzung der Hydroxylgruppen von linearen oder verzweigten Polyestern mit (Meth-)Acrylsäure eingeführt.

15 Die Schwierigkeit besteht in der Entfernung der nicht umgesetzten Acrylsäure aus dem Reaktionsgemisch. Hierzu sind beispielsweise komplizierte Waschvorgänge notwendig, wie sie in der FR-A 2 029 567, der DE-OS 28 38 691 und der DE-OS 31 06 570 vorgeschlagen werden. Einen ande-  
20 ren Weg beschreibt die EP-A 2866, wonach zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches eine Vakuumdestillation durchgeführt wird. Eine weitere Möglichkeit wird in der EP-A 54105 aufgezeigt. Nach dem Veresterungsschritt wird die restliche Acrylsäure mit einer der Säuremenge äquivalenten Menge  
25 einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung von Triphenylphosphin als Katalysator umgesetzt. Die Tatsache, daß die zur Veresterung eingesetzte Acrylsäure im Unterschuß vorliegt (max. 90 Mol.%, bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesters) und zusätzlich nur teilweise in dieser ersten Stufe umgesetzt wird, setzt die Verwendung von Polyesterolen mit einer höheren Anzahl an Hydroxylgruppen voraus. Diese Maßnahmen füh-  
30 ren sowohl beim Ausgangspolyester als auch bei dem daraus hergestellten Polyesteracrylat zu höheren Produktviskositäten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Estern der (Meth)-acrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen Polyestern  
35 oder Polyethern aufzuzeigen, das die oben geschilderten Nachteile der Verfahren des bekannten Standes der Technik nicht aufweist und insbesondere hinsichtlich benötigter Cycluszeit und Ausnutzung der Einsatzstoffe deutliche Vorteile zeigt und möglichst universell verwendbar ist.

40 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen organischen Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester, die mindestens  
Ls/HB

- 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, oder Polyether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, wobei diese Polyester oder Polyether durchschnittliche Molekulargewichte  $\bar{M}_n$  zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit 100 bis 150 Mol.%, bezogen auf die OH-Gruppen des
- 05 Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure oder Methacrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet sowie geringer Mengen eines Polymerisationsinhibitors unter azeotroper Entfernung des entstehenden Wassers bei erhöhter Temperatur verestert, nach der Veresterung
- 10 den Kohlenwasserstoff destillativ entfernt und nach Neutralisation des Veresterungskatalysators die restliche Acryl- oder Methacrylsäure mit einer der Säurezahl äquivalenten Menge einer mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbindung bis zu einer Säurezahl  $\leq 5$  mg KOH/g umgesetzt.
- 15
- Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die Nachteile der zuvor genannten Verfahren des bekannten Standes der Technik vermieden. So lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise auch solche Polyester- und Polyetheracrylate herstellen, bei denen aufgrund ihrer Polarität
- 20 ein Auswaschen der überschüssigen Acrylsäure mit Wasser oder wässrigen Lösungen wegen irreversibler Emulsionsbildung nicht möglich ist. Da der Umsatz der Hydroxylgruppen der Polyester bzw. Polyether mit (Meth)-acrylsäure im allgemeinen größer als 85 %, vorzugsweise größer als 90 % ist, sind Funktionalitäten  $\leq 3$ , d.h. maximal 3 OH-Gruppen pro Polyolmolekül im
- 25 allgemeinen ausreichend, um mit den erfindungsgemäßen Produkten hohe Härtungsgeschwindigkeiten bei gleichzeitig guter Kratzfestigkeit der Überzüge zu erzielen. Der geringe Anteil an nichtumgesetzten Hydroxylgruppen führt außerdem zu niedrigviskosen Bindemitteln und verringert die Wasserempfindlichkeit der daraus hergestellten Überzüge. Damit verbunden ist
- 30 auch ein geringer Monomerenbedarf, um die gewünschten Verarbeitungsviskositäten einzustellen.

Zu den für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden einzelnen Komponenten ist folgendes auszuführen:

- 35
- Als gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester bzw. Polyether, die mindestens zwei freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und die durchschnittliche Molekulargewichte  $\bar{M}_n$  zwischen 250 und 4000, vorzugsweise zwischen 450 und 2000 aufweisen, eignen sich die üblichen.
- 40
- Derartige hydroxylgruppenhaltige Polyester können z.B. in üblicher Weise durch Veresterung von Dicarbonsäuren mit Diolen und Triolen hergestellt werden. Die Umsetzung kann dabei in Substanz oder in Gegenwart eines

Schleppmittels erfolgen. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester (= Polyesterole) sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Diöle kommen vorzugsweise in Betracht Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols.

10

Als Triöle sind in erster Linie Trimethylolpropan und Glycerin zu nennen.

Zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Polyesterolen zählen auch Polycaprolactondiole und -triöle, deren Herstellung dem Fachmann ebenfalls bekannt ist.

15

Als hydroxylgruppenhaltige Polyether (= Polyetherole) kommen z.B. solche in Frage, welche nach bekannten Verfahren durch Umsetzung von zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen mit verschiedenen Mengen an Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhalten werden können. Bei den Ethylenglykol/Propylenglykol-Mischkondensationsprodukten kann die Umsetzung zweckmäßigerweise so gesteuert werden, daß endständig überwiegend primäre Hydroxylgruppen entstehen. Desgleichen sind auch Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans oder Butylenoxyds verwendbar. Das durchschnittliche Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  der Polyetherole soll wie bei den Polyesterolen zwischen 400 und 4000, vorzugsweise zwischen 450 und 2000 liegen.

25

Die hydroxylgruppenhaltigen Polyester bzw. Polyether werden mit 100 bis 150 Mol.%, bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure versetzt und in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators, wie z.B. Schwefelsäure oder p-Toluolsulfonsäure, sowie in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet, bis zu einem Umsatz von mindestens 85 %, vorzugsweise 90 bis 95 %, der Hydroxylgruppen des Polyesters bzw. Polyethers wie üblich, beispielsweise bei 60 bis 140°C verestert. Das gebildete Reaktionswasser wird azeotrop entfernt. Als Schleppmittel geeignete Kohlenwasserstoffe sind aliphatische und aromatische, z.B. Alkane und Cycloalkane, wie n-Hexan, n-Heptan und Cyclohexan, Aromaten wie Benzol, Toluol und die Xylol-Isomeren, und sog. Spezialbenzine, welche Siedegrenzen zwischen 70 und 140°C aufweisen. Das eingesetzte Lösungsmittel wird nach der Veresterung, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

35

40

Zur Vermeidung einer vorzeitigen Polymerisation wird die Veresterung der Hydroxylgruppen des Polyols mit der ungesättigten Säure zweckmäßigerweise in Gegenwart geringer Mengen von Inhibitoren durchgeführt. Dabei handelt es sich um die üblichen, zur Verhinderung einer thermischen Polymerisation verwendeten Verbindungen, z.B. vom Typ des Hydrochinons, der Hydrochinonmonoalkylether, des 2,6-Di-*t*-butylphenols, der *N*-Nitrosoamine der Phenothiazine oder der Phosphorigsäureester. Sie werden im allgemeinen in Mengen von 0,001 bis 2,0 %, vorzugsweise in Mengen von 0,005 bis 0,5 %, bezogen auf die Summe von Polyol und (Meth)acrylsäure, eingesetzt.

10 Nach der Veresterung wird das Lösungsmittel, d.h. der Kohlenwasserstoff, aus dem Reaktionsgemisch destillativ, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, entfernt. Der Veresterungskatalysator wird in geeigneter Weise neutralisiert, z.B. durch Zusatz von tertiären Aminen oder Alkalihydroxyden, bevor die Reaktionsmischung mit einer der Säurezahl äquivalenten Menge einer Polyepoxidverbindung versetzt wird. Die Umsetzung der restlichen (Meth)acrylsäure mit der Polyepoxidverbindung erfolgt im allgemeinen bei 90 bis 130, vorzugsweise bei 100 bis 110°C bis zu einer Säurezahl von  $\leq 5$  mg KOH/g.

20 Im Hinblick auf eine gute Lagerstabilität der auf diese Weise erhaltenen Reaktionsprodukte hat sich eine Katalysierung mit stickstoffhaltigen Verbindungen wie z.B. tert. Aminen oder mit Lewis-Basen vom Typ des Thiodiglykols als besonders vorteilhaft erwiesen.

25 Als Epoxidverbindungen mit mindestens zwei, vorzugsweise drei, Epoxidgruppen pro Molekül kommen z.B. in Betracht epoxidierte Olefine, Glycidylester von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren oder Glycidylether aliphatischer oder aromatischer Polyole. Bevorzugt sind Epoxidverbindungen mit durchschnittlich drei Epoxidgruppen/Molekül. Derartige Produkte werden im Handel in großer Zahl angeboten. Besonders bevorzugt sind Polyglycidylverbindungen von Bisphenol A-Typ und Glycidylether mehrfunktioneller Alkohole, z.B. des Butandiolis, des Glycerins und des Pentaerythrits. Beispiele für derartige Polyepoxidverbindungen sind <sup>®</sup>Epikote 812 (Epoxidwert: ca. 0,67) und Epikote 828 (Epoxidwert: ca. 0,53) und Epikote 162 (Epoxidwert: ca. 0,61) der Firma Shell.

40 Durch den sehr hohen Veresterungsgrad von vorzugsweise  $> 95$  %, bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesterols bzw. Polyetherols, weisen die erfindungsgemäß hergestellten Produkte eine geringe Viskosität auf. Über die nach der Entfernung des Lösungsmittels im Veresterungsgemisch verbleibende Acrylsäuremenge läßt sich aufgrund der stöchiometrischen Umsetzung mit den Polyglycidylverbindungen der Epoxidacrylatanteil variieren. Auf

diese Weise und zusätzlich durch Auswahl entsprechender Polyepoxidverbindungen kann man die Eigenschaften des entstehenden Bindemittels gezielt variieren.

- 05 Die erfindungsgemäß hergestellten Polyolacrylate werden zur Verarbeitung im allgemeinen mit weiteren, aus der Strahlungshärtung bekannten, monomeren Acrylesterverbindungen versetzt. Beispielhaft seien lediglich genannt 4-t-Butylcyclohexylacrylat, Phenoxyethylacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und Trimethylolpropantriacyrat. Die mittels des
- 10 erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Überzugsmittel werden zweckmäßigerweise entweder durch Elektronenstrahlen oder nach Zusatz von Photoinitiatoren durch UV-Strahlen vernetzt und ergeben Filme mit Eigenschaften, die den Anforderungen der Praxis voll gerecht werden.
- 15 Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Bei den in den Beispielen genannten Teilen und Prozentsen handelt es sich, soweit nicht ausdrücklich anders angegeben, um Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

## 20 Herstellung der Polyesterole

Gemäß der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen werden die Komponenten auf 160°C aufgeheizt. Anschließend wird die Temperatur stufenweise auf 210°C gesteigert und die Veresterung unter Anlegen von Vakuum solange

- 25 fortgeführt, bis eine Säurezahl < 1,5 mg KOH/g erreicht ist.

Tabelle 1

		Polyesterole			
		PES I	PES II	PES III	PES IV
30	Adipinsäure (Teile)	780	1080	876	745
	Phthalsäureanhydrid "	420	548	444	503
	Ethylenglykol "	600	803		
	Neopentylglykol "			936	
35	Hexandiol-1,6 "				1003
	Trimethylolpropan "	560	496	603	570
	SZ [mg KOH/g]	0,6	0,7	0,9	1,3
	OHZ [mg KOH/g]	320	270	270	246

Herstellung der Polyesteracrylate

- Die Komponenten werden in den in Tabelle 2 angegebenen Anteilen zusammen-  
gegeben und auf 100 bis 110°C aufgeheizt. Es wird solange das Reaktions-  
05 wasser ausgekreist, bis die angegebene Menge erreicht ist. Anschließend  
wird das Schleppmittel bei vermindertem Druck (etwa 50 mbar) abgezogen.  
Dann neutralisiert man den Veresterungskatalysator mit einem tertiären  
Amin, setzt die der bestimmten Säurezahl äquivalente Epoxidmenge und den  
Katalysator zu. Wird ein Alkalihydroxid zur Neutralisation verwendet, so  
10 wird die entsprechende wäßrige oder alkoholische Lösung vor dem Abzug des  
Lösungsmittels zugesetzt. Die Umsetzung des Epoxids mit der überschüssi-  
gen Acrylsäure wird bei ca. 110°C bis zum Erreichen einer Säurezahl < 5 mg  
KOH/g durchgeführt.



Tabelle 2

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7
verwendetes Polyesterol	PES I	PES II	PES I	PES II	PES II	PES III	PES IV
Polyesterol (Teile)	1250	1250	1380	1200	1360	1400	1400
Acrylsäure	582	582	623	490	518	534	495
Cyclohexan	916	916	1002	850	939	967	945
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,5	5,5	6	5,1	5,6	5,8	5,7
MEHQ	1,8	1,8	2,0	1,7	1,9	1,9	1,9
Ⓡ Kerobit TBK	0,9	0,9	1,0	0,8	0,95	0,95	0,95
Phenothiazin	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05
NaOH (10 %ige ethan. Lösung)	-	-	49,1	-	46	47,3	46,5
SZ [mg KOH/g]	44	47	38	31	38	40	34
DMEA (Teile)	10,5	10,5	-	9,7	-	-	-
PTGE	192	-	-	126	-	-	-
Ⓡ Epikote 812	-	199	-	-	-	-	-
Epikote 828	-	-	230	-	227	246	195
Thiodiglykol	1	1	10,2	2,5	10	10,4	19
SZ [mg KOH/g]	2,6	2,0	4	3,5	3,2	2,6	5
$\eta_{23^\circ\text{C}}$	47,5	27,5	24,9	41,3	24,4	26,2	4,3

MEHQ = Hydrochinonmonomethylether

DMEA = Dimethylethanolamin

PTGE = Pentaerythrittriglycidylether

Beispiel 8

712 Teile Adipinsäure, 180,5 Teile Phthalsäureanhydrid, 969 Teile Diethylenglykol, 465 Teile Cyclohexan, 6,65 Teile Schwefelsäure und 1,9 Teile hypophosphorige Säure werden zusammengegeben und aufgeheizt. Nachdem 05 170 Teile Wasser ausgekreist sind, werden 528 Teile Acrylsäure, 271 Teile Cyclohexan, 2,1 Teile Methylhydrochinonmonomethylester, 1,05 Teile Kerobit TBK und 0,07 Teile Phenothiazin zugesetzt. Anschließend wird weiter Wasser ausgekreist (130 Teile in 10 Stunden). Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels weist das Reaktionsgemisch eine Säurezahl von 10 41 mg KOH/g auf. Es werden nun 12,7 Teile Dimethylethanolamin, 228 Teile PTGE und 9,1 Teile Thiodiglykol zugegeben und die Reaktion bei 105 bis 110°C fortgeführt. Nach 5 Stunden ist eine SZ von 4,5 mg KOH/g erreicht. Die Viskosität  $\eta$  23°C beträgt 1,7 Pas.

15

Vergleichsbeispiel

Das Polyesterol und das entsprechende Acrylat werden auf die in Beispiel 8 beschriebene Weise hergestellt. Dann wird folgendermaßen weiter- 20 verfahren: Zur Neutralisation des Veresterungskatalysators werden 54,3 Teile einer 10 Zigen ethanolischen NaOH-Lösung zugegeben, 1 Stunde am Rückfluß erhitzt und dann das Lösungsmittel abgezogen. Anschließend werden aufgrund der Säurezahl von 40 mg KOH/g 257 Teile Epikote 828 und 25 Teile Thiodiglykol zugegeben. Man läßt bei 110°C reagieren und erhält 25 eine Säurezahl von 3,7 mg KOH/g. Die Viskosität beträgt 1,12 Pas.

Prüfung der Lackeigenschaften

Die gemäß den Beispielen hergestellten Produkte werden nach Verdünnen auf 30 Verarbeitungviskosität und Zusatz eines Photoinitiators bzw. einer Photoinitiatorkombination in einer 100  $\mu$ -Schicht (= Naßfilmstärke) auf Glas aufgetragen und in einem Abstand von ca. 10 cm an einer Quecksilbermitteldrucklampe mit einer Leistung von 80 W/cm vorbeigeführt. Die Bestrahlung erfolgt unter Luft. Der in Tabelle 3 für die Reaktivität angegebene Zahlenwert gibt diejenige Bandgeschwindigkeit an, bei der ein kratzfester 35 Überzug erzielt wird.

0126341

O.Z. 0050/26505

Tabelle 3: Lackprüfungen

Polyesteracrylat hergestellt nach Beispiel	(1)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	Vgl.- bei- spiel
HDA2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TPGDA	65	-	65	55	65	59	50	31	17	9
BDK	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-
BZ	1,65	1,95	1,65	1,55	1,65	1,59	1,5	1,31	1,17	1,09
MDEA	3,3	3,8	3,3	3,1	3,3	3,18	3,0	2,62	2,34	2,18
Auslaufzeit (DIN 4, 23°C)	4,95	5,85	4,95	4,65	4,95	4,77	4,5	3,93	3,51	3,27
Reaktivität (m/min)	100	98	78	100	85	100	95	98	100	100
Pendelhärte (DIN 53 157)	65	45	65	55	65	55	40	35	40	< 5
	42	29	39	32	38	31	34	31	42	-

HDA 2 = Hexandioldiacrylat  
 TPGDA = Tripropylenglykoldiacrylat  
 BDK = Benzildimethylketal  
 BZ = Benzophenon  
 MDEA = Methyl-diethanolamin

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen organischen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, oder Polyether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, wobei diese Polyester oder Polyether durchschnittliche Molekulargewichte  $\bar{M}_n$  zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit 100 bis 150 Mol.%, bezogen auf die OH-Gruppen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure oder Methacrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet, sowie geringer Mengen eines Polymerisationsinhibitors unter azeotroper Entfernung des entstehenden Wassers bei erhöhter Temperatur verestert, nach der Veresterung den Kohlenwasserstoff destillativ entfernt und nach Neutralisation des Veresterungskatalysators die restliche Acryl- oder Methacrylsäure mit einer der Säurezahl äquivalenten Menge einer mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbindung bis zu einer Säurezahl  $\leq 5$  mg KOH/g umsetzt.  
05  
10  
15  
20
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester oder Polyether solche verwendet, die eine OH-Funktionalität zwischen 2 und 3 aufweisen.  
25
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylgruppen der gesättigten, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltenden Polyester oder Polyether zu mindestens 85, vorzugsweise 90 bis 95 % mit Acrylsäure oder Methacrylsäure verestert werden.  
30
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Neutralisation des Veresterungskatalysators tertiäre Amine oder wäßrige Lösungen von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden verwendet werden.  
35
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Umsetzung der restlichen Acryl- oder Methacrylsäure eine Epoxidverbindung mit drei Epoxidgruppen pro Molekül verwendet wird.  
40
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Epoxidverbindung der Triglycidylether des Pentaerythrits verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die Umsetzung der restlichen Acrylsäure oder Methacrylsäure Thiodiglykol als Katalysator verwendet wird.
- 05 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt der restlichen Acrylsäure oder Methacrylsäure mit der Epoxidverbindung in einer Menge von 5 bis 25 Gew.% der Gesamtmenge des Veresterungsproduktgemisches erhalten wird.
- 10 9. Verwendung der nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellten Produkte in strahlungshärtbaren Überzugsmassen.